

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## 公開特許公報

昭53-9887

甲  
第  
3  
号  
証

51Int. Cl.	識別記号	52日本分類	庁内整理番号	43公開 昭和53年(1978)1月28日
B 32 B 27 30		25(9) A 11	2102-37	
B 32 B 27 28		94 A 52	6829-54	発明の数 1
A 61 M 1 03		94 A 213.4	6653-54	審査請求 未請求
A 61 M 5 00		94 H 0	6829-54	
A 61 M 25 00				(全 5 頁)

## 54積層成形体

名古屋市港区大江町9-1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

21特 願 昭51-83970

72発 明 者 平塚元紀

22出 願 昭51(1976)7月16日

名古屋市港区大江町9-1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

72発 明 者 田中千秋

同

依田直也

名古屋市港区大江町9-1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

名古屋市港区大江町9-1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

同

須山雅好

71出 願 人

東レ株式会社

名古屋市港区大江町9-1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

同

後藤晴司

## 明 細 書

## 1 発明の名称

積層成形体

## 2 特許請求の範囲

可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを外層1とし、ポリエーテルエステルエラストマーの薄い層を内層2とする積層成形体。

## 3 発明の詳細な説明

本発明はポリエーテルエステルエラストマーとポリ塩化ビニルからなる積層成形体に関するものである。その目的とするところは柔軟で、かつ透明性を有し、かつポリ塩化ビニルに含まれるモノマー(MVC)や各種可塑剤などが成形体内容物中に溶出したりすることのない衛生性の面からも優れた管や袋(積層チューブや積層バッグ、積層ボトル)のような形態の積層構造体を提供することであり、とくに好ましくは医療用に適した種々の形態の積層構造体を提供することである。

輸血セット、輸液セット、カテーテル、人工心肺回路など医療用チューブ材料としては軟質ポリ塩化ビニル樹脂とシリコーンゴムが広く用いられている。特にポリ塩化ビニルは透明で、かつ柔軟であるために最も広く使用されている一方、最近幾つかの問題点が提起されるようになった。その1は製品からの可塑剤の溶出である。可塑剤含有量は一般に非常に大量であり、柔軟化のための可塑剤として有用なものはその有毒性が懸念されるものが多い。その2に塩化ビニルモノマーの溶出であり、その3は熱安定剤として用いた鉛、錫、カドミウム、バリウムなどの金属イオンが溶出することである。すなわち可塑化された軟質塩化ビニル材料は透明、柔軟かつ安価であるためグイスボーズブル医用材料として発展をとげてきたが、可塑剤、モノマー、安定剤などの溶出に起因する安全性の面で問題がある。一方シリコーンゴムは安全性では全く問題がないが透明性に欠け、また機械的強度が不十分であるためその用途は限定される。

最近になつてポリウレタンエラストマーやポリエステルエラストマーからの既有用材料を開発した例が知られるものの、ポリウレタンエラストマーは柔軟性や着色することに問題があり、生体反応性の面からも劣っている。またポリエステルエラストマーのみからなる既有用材料は安全性では最も優れた材料ではあるが柔軟性と透明性に問題があり、これを満足させると粘着性が大きくなりすぎて成形できなくなる。

本発明の目的の一つは、かかる従来の材料の欠点に鑑み、柔軟性、透明性に優れ、かつ安全衛生性にも優れた医療用材料を提供するものである。

本発明者らはポリエーテルエステルエラストマーがポリ塩化ビニルとの親和性が大であることに着目し、ポリ塩化ビニルの内層としてうすくポリエーテルエステルエラストマーの層を形成させれば両層の接界面は強固でかつポリ塩化ビニルの柔軟性、透明性を何ら損うことなく、安全性を改善できることを見出し本発明に到

達した。

すなわち本発明は可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを外層とし、ポリエーテルエステルエラストマーの薄い層を内層とすること、を特徴とする積層成形体を提供する。

本発明におけるポリエーテルエステルエラストマーとは(4)300よりも小さい分子量を有する少なくとも1種のジカルボン酸、(5)250よりも小さい分子量を有する少なくとも1種のジオール、および(6)600~8000の分子量を有する少なくとも1種の長鎖グリコールから誘導された共重合体である。

ジカルボン酸(A)とジオール(B)からはポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメントが構成される。300よりも小さい分子量を有するジカルボン酸とはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-および1,5-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン

- 3 -

酸、シユウ酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体などであり、これらは2種以上共重合して用いてもよい。これらのジカルボン酸と反応して短鎖ポリエステルを形成する250よりも小さい分子量を有するジオール(B)とはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコールや、1,4-シクロヘキサジノールなどのシクロアルキレングリコールなどである。中でも最も適したジカルボン酸とジオールの組み合わせとしては、ジカルボン酸としてテレフタル酸を酸成分の50~100モル%残りの50~0モル%のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、アジピン酸などを共重合して用い、またジオール成分として1,4-ブタンジオールもしくは1,6-ヘキサジオールを主成分として用いたものである。かかる

- 4 -

組み合わせが本発明で好適である理由は成形性、耐化学薬品性や設置時の耐熱性などに優れるばかりでなく、ポリ塩化ビニル樹脂との親和性が特に良好で積層界面の剥離などの問題が全くない。

分子量300以下のジカルボン酸(A)と反応して長鎖エーテルエステルソフトセグメントを形成する長鎖グリコール(C)とは、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-および1,3-プロピレノキシド)グリコール、ポリ(テトラメタレンオキシド)グリコール、エチレノキシドとプロピレノキシドの共重合体などのポリ(アルキレノキシド)グリコールが挙げられ、これらのうちでも特にポリ(テトラメタレンオキシド)グリコールが耐熱性、耐加水分解性、耐薬品性をはじめ、ポリエーテルエステルに与える弾性性能などで好適である。

ポリ(アルキレノキシド)グリコールの数平均分子量は600~6000より好ましくは600~4500であり、分子量が大きすぎる

とポリ(アルキレンオキド)グリコール単位自体が結晶性を持つようになり、弾性機能を失わすことになり、また相溶性も悪くなる。逆に分子量が600以下ではポリエステルハードブロックの長さが短くなりすぎるためにこの場合も弾性が失われ、耐化学薬品性も低下する。コポリエーテルエステル中、ポリエーテルエステルソフトセグメント/ポリエステルハードセグメントの占める割合は重量比で85/15~10/90になるようにする必要がある。85/15以上ではポリエーテルエステルのポリ塩化ビニル樹脂への親和性が低下し、かつポリ塩化ビニル樹脂中の可塑剤溶出を抑制する効果が小さくなる。また10/90以下ではポリエーテルエステルの柔軟性が失われ、さらに硬化速度が極めておそくなるために成形性や透明性も悪くなる。

本発明の積層成形体調製のための好適なるコポリエーテルエステルエラストマーの物理的性質としては融点が130~180℃、オルトク

- 7 -

化する可塑剤が使用できる。またポリ塩化ビニル樹脂を柔軟化し、かつポリエーテルエステル層との接着力を高めるためにポリエーテルエステル自体をポリ塩化ビニルにブレンドして用いることも可能である。

本発明の積層成形体は軟質ポリ塩化ビニル樹脂層を外層とし、ポリエーテルエステル層を内層とするチューブまたはホース、ボトル(びん)、バッグ(袋)などの形態をもつ積層成形体であり、例えば第1図に示すチューブであればチューブ内を通る液またはガス3に接するチューブの内層2をポリエーテルエステルエラストマーの薄い層にし、その外側の層1を可塑化されたポリ塩化ビニルコンパウンドとするのである。

また第2図に示すビンの一部分をもつて説明すれば液またはガス3と接する内層2を上記同様ポリエーテルポリエステルエラストマーで形成し、その外層1をポリ塩化ビニルコンパウンドの厚い層で形成するのである。

この場合、積層成形体の厚み構成比は内層/

ロロフェノール中、0.5%濃度、30℃の条件下で測定した固有粘度が0.8以上3.0以下のものである。この範囲の融点のコポリマーが通しているのは押出ラミネーションする際に塩化ビニル樹脂の熱分解を防げるためであり、コポリエステルエーテルを溶媒に溶かして溶液コーティングする場合には180℃以上の融点のものも使用できる。また溶液粘度は成形安定性および機械的強度の面から上記範囲が好ましい。

本発明の積層成形体を構成する他の一成分である可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドとは、可塑剤を10~40重量%含有するポリ塩化ビニルであり、ポリ塩化ビニルに20モル%以内で他のビニル系ポリマー例えばポリ塩化ビニリデンやポリ酢酸ビニルが共重合されていてもよい。可塑剤としてはジエチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート、エポキシ化油脂など一般的なポリ塩化ビニルを可塑

- 8 -

外層1/1~0.01/1程度の範囲が好適である。すなわちポリエーテルエステル層単独では好ましい柔軟化と透明性、成形性を同時に達成することができないが、ポリエーテルエステル層を薄くポリ塩化ビニル外層に積層することによつてポリ塩化ビニルの柔軟性や透明性を何ら損うことなく可塑剤や塩ビモノマーなどの溶出のない安全衛生性に優れた積層物とすることができる。したがってポリ塩化ビニル樹脂外層に対しては厚みより小さく約1/100より厚く積層する。一般に医療用塩化ビニル材料では1mm厚み程度が使用に好適であるためポリエーテルエステル内層厚みは10ミクロン~0.5mm程度である。

本発明の積層成形体の成形方法としてポリエーテルエステルエラストマーと可塑化ポリ塩化ビニル樹脂とを1段にて積層し多重構造化する方法が好ましい。すなわち130~180℃に加熱された通常の直線複合押出機を用いポリエーテルエステルと可塑化塩ビとを同時にチュー

ブ、シート、ボトル状に押出し（チューブ、ボトルの場合はポリエーテルエステルが内層になるようにする）、冷却バスやモールド、ドラムなど適当な固化装置を利用して形態保持性を与える。積層シートはポリエステルエラストマー層が内側なるようにして熱硬化剤や接着剤を塗布することにより膜状に成形する。またポリエーテルエステルをあらかじめ調製した塩ビシート上に直接ラミネートしたり溶液をコーティングするなどの方法によっても積層物化することが可能である。

本発明の積層構造体は医療用材料例えば輸液セット、輸血セット、血液バッグ、輸液バッグ、人工透析回路、静脈カテーテル、シート型人工肺、人工心臓回路など各種医療用チューブ、カテーテル、バッグなどは勿論、さらに透明性、柔軟性および耐化学薬品性、耐加水分解性などを利用して薬液移送チューブ、薬液保存バッグなどをはじめ各種のチューブ、ボトル、バッグ類としても利用できる。

- 1 1 -

ープは透過率83%と透明性に優れており、曲げ弾性率は180 kg/cm<sup>2</sup>で柔軟性に富みヤング（チューブの折れ曲がり）が発生しにくい。またポリエーテルエステルとポリ塩化ビニル両層の界面の接着は強固で、熱水（90℃）で3時間処理した後も強く接合していた。

## 実施例2

テレフタル酸ジノナル815部、フタル酸ジメチル543部、1,4-ブタンジオール945部および数平均分子量約800のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール700部から実施例1にしたがつてポリエーテルエステルエラストマーを作った。ついでこのポリエーテルエステルとジエチルヘキサフルオレート（DEHP）を可塑剤として30%含有するポリ塩化ビニル樹脂とを170℃に加熱した直接複合押出機に導き、Tダイからポリ塩化ビニル0.4～1.0mmポリエーテルエステル0.6～1.0mm、厚み総計1mmの厚み構成の積層または単層シートとして押出した。積層シートをポリエーテルエステル層を

以下に実施例によつて本発明の具体例を詳細に説明する。

## 実施例1

テレフタル酸139部、イソフタル酸598部、1,4-ブタンジオール216部および数平均分子量が約1000のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール200部を精留塔付き反応器に仕込み、210℃で2時間常圧エステル化後、30分間で243℃に升温し、0.3mmHgの減圧下重合させ、ポリブタレンテレフタレート／ポリブタレンイソフタレート／ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール共重合体とした。

このポリエーテルエステルと、ジエチルヘキサフルオレート（DEHP）を可塑剤として35%含有するポリ塩化ビニル樹脂とを160℃に加熱された直接複合押出機に導き、ダイスを通して円筒状に水中に押出し、外径10mm、内径8mmで、内層の厚み0.1mmおよび内外層厚み総計1.0mmの積層チューブとした。この積層チュー

- 1 2 -

内側にして折り曲げ3ナミをヒートシールした後血液200ccを注入して5℃の冷蔵庫中に1ヵ月保存した。保存液中に含まれるDEHPの濃度はポリエーテルエステル内層によつて大幅に抑制されることが明白である。またポリエーテルエステル層が厚くなりすぎると透明性がよび柔軟性が低下し好ましくない。

第 1 表

厚み 構成		本 発 明			比 較 例	
		020	010	005	—	040
透明性	ポリエーテルエステル内層	0.20	0.10	0.05	—	0.40
	ポリ塩化ビニル外層	0.80	0.90	0.95	1.00	0.40
透過率（%）		83	84	85	85	75
柔軟性		○	○	○	○	×
曲げ弾性率（kg/cm <sup>2</sup> ）		160	150	145	140	220
溶出性		○	○	○	×	○
DEHP溶出量（ppm）		<0.1	0.2	0.3	35	<0.1

## 実施例 3

実施例 1 で得たポリエーテルエステルを熱プレス法により 30  $\mu$  厚みのフィルムとした。

一方、ジオクサレフタレートと 35 含有する可塑化塩ビのシート (0.6 mm) を用意し、両者を 180°C に加熱されたヒートシーラーで約 1 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で 2 秒間加熱接着したところ、界面のアーピール剝離に要する応力は 1000 g/cm<sup>2</sup> 以上であつた。熱水処理 (100°C × 3 hr) によつても接着力はほぼ 100 倍保持された。

比較のためにポリエチレンテレフタレート (A)、ポリ- $\epsilon$ -カプロラクタム (B)、 $\epsilon$ -カプロラクタムとラクロラクタムの 50/50 (モル比) 共重合体 (C)、ポリエステル型ウレタン (D: 日本ポリウレタン・パラブレン・248)、ポリエーテル型ウレタン (E: 日本エラストラン・エラストラン・E383A) のフィルムを可塑化塩ビシートと各々同様の条件で接着させたがいずれも接着力は極めて低かつた。

初期接着力 (g/cm<sup>2</sup>)

熱水処理

A	~0	-
B	~0	-
C	~0	-
D	40	剝離
E	20	剝離

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明に係る既述用積層成形体の一態様であるチューブ横断面図を、そしてピン的一部分切断面図をそれぞれ示す。

## 主な記号の説明

1: 積層成形体の内層部分

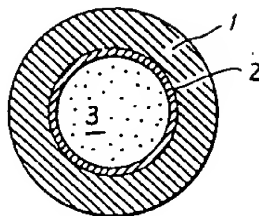
2: 積層成形体の外層部分

特許出願人 東レ株式会社

- 13 -

- 14 -

第 1 図



第 2 図

